

PRODUCTION OF LITHIUM-MANGANESE DOUBLE OXIDE

Patent Number: JP10182161
 Publication date: 1998-07-07
 Inventor(s): HATTORI KOJI; OKABE KAZUMI
 Applicant(s): MURATA MFG CO LTD
 Requested Patent: ☐ JP10182161
 Application Number: JP19960343162 19961224
 Priority Number (s):
 IPC Classification: C01G45/02; C01B13/34; C01D15/00; C04B35/626; H01M4/02; H01M4/58; H01M10/40
 EC Classification:
 Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a lithium-manganese double oxide capable of giving a large charging and discharging capacity and excellent charging and discharging cycle properties in using a positive electrode-active material of a lithium secondary cell.

SOLUTION: A water-soluble compound carboxylic ester complex oligomer is generated by reacting a compound containing a metal element constructing a lithium-manganese double oxide and soluble in an oxypolycarboxylic acid or water with a polyol and the oxypolycarboxylic acid and the resultant product is heat-decomposed, then annealed. As a method for the heat decomposition, preferably a solid component separated from the reaction solution is calcined or spray heat decomposed at 500-900 deg.C, and the annealing temperature is preferably 600-850 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182161

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

FI

C 0 1 G 45/02

C 0 1 G 45/02

C 0 1 B 13/34

C 0 1 B 13/34

C 0 1 D 15/00

C 0 1 D 15/00

C 0 4 B 35/626

H 0 1 M 4/02

C

H 0 1 M 4/02

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-343162

(22) 出願日

平成8年(1996)12月24日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 服部 康次

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 岡部 参省

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、充放電容量が大きくかつ充放電サイクル特性に優れた特性を得ることができるリチウムマンガン複合酸化物の製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウムマンガン複合酸化物を構成する金属元素を含みかつオキシポリカルボン酸又は水に可溶な化合物と、ポリオールと、オキシポリカルボン酸とを反応させて水溶性の複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーを生成させた後、この生成物を熱分解しその後アニールする。熱分解の方法としては、500～900℃で、反応液から分離した固形分を仮焼するか又は噴霧熱分解するのが好ましく、アニール温度は600～850℃が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムマンガ複合酸化物を構成する金属元素を含みかつオキシポリカルボン酸又は水に可溶性化合物と、ポリオールと、オキシポリカルボン酸とを反応させて水溶性の複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーを生成させた後、該生成物を熱分解しその後アニールすることを特徴とする、リチウムマンガ複合酸化物の製造方法。

【請求項2】 前記熱分解の方法は、前記複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーが生成した反応液を500～900℃の雰囲気中に噴霧する方法であることを特徴とする、請求項1記載のリチウムマンガ複合酸化物の製造方法。

【請求項3】 前記熱分解の方法は、前記複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーが生成した反応液を固液分離し、その固形分を500～900℃で熱処理する方法であることを特徴とする、請求項1記載のリチウムマンガ複合酸化物の製造方法。

【請求項4】 前記アニールの温度は600～850℃であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のリチウムマンガ複合酸化物の製造方法。

【請求項5】 前記リチウムマンガ複合酸化物は、一般式： $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ （但し、MはCr、Ni、Fe、Co、Mg、Liからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、 $0 \leq y \leq 0.4$ である）で表されることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のリチウムマンガ複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばリチウム二次電池の正極活物質として有用な、リチウムマンガ複合酸化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、リチウム二次電池の正極活物質として用いられるスピネル型リチウムマンガ複合酸化物の製造方法としては、次のような種々の方法が提案されている。

【0003】（a）炭酸リチウムと二酸化マンガンのような粉末同士を混合し、800℃程度で焼成する、固相法による方法。

【0004】（b）低融点の硝酸リチウムや水酸化リチウムを多孔質の二酸化マンガに染み込ませて焼成する、溶融含浸法による方法。

【0005】（c）硝酸リチウムと硝酸マンガを水に溶解させ、超音波で霧状に噴霧し熱分解させる、噴霧熱分解法による方法。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の製造方法それぞれにおいて、以下に示すような問題点を有していた。

【0007】（a）の固相法においては、出発原料として炭酸塩や酸化物などの粉末を使用するため、比較的高温で焼成する必要がある。このため、酸素過剰のスピネルなどの欠陥スピネルが合成されやすい。又、各々の粉末を分子レベルで均一に混合することは不可能であり、例えば目的とする LiMn_2O_4 以外に Li_2MnO_3 や LiMnO_2 の生成を伴うことがあり、これらを防ぐために酸素濃度を調整しながら長時間の焼成を数度繰り返す必要があった。

【0008】（b）の溶融浸漬法においては、固相法の場合と比較して、LiとMnの均一分散性が向上する。

【0009】しかしながら、出発原料として多孔質のマンガ原料を必要とする。ところが、この多孔質のマンガ原料を得るためには粉碎処理が必要であり、この処理を施すために特別に準備した粉碎装置を必要とし、粉碎過程での粉碎処理媒体や装置内壁の磨耗などにより不純物が混入し、得られる正極活物質としての複合酸化物粉末の品質が低下したり、コストアップにつながるという問題点を有していた。又、低融点のリチウム原料の蒸発を抑えるため低温で長時間焼成しないと、得られる複合酸化物の結晶性が悪くなる。このため、二次電池の活物質として用いた場合、電池の充放電サイクルを繰り返すうちに、結晶構造が崩れ二次電池の容量が低下するという問題点を有していた。さらに、二次電池のハイレート放電や充放電サイクル特性を改善するために、Mnに近いイオン半径を持つFe、Co、Ni、Mgといった低価数カチオンでMnを置換する場合は、この溶融含浸法においても、Mnと置換カチオンの分布が不均一なものとならざるを得なかった。

【0010】（c）の噴霧熱分解法においては、スピネル型リチウムマンガ複合酸化物を構成する元素をイオンレベルで均一に混合できるため、溶融含浸法と比較しても、格段に均一性を増すことができる。又、原料の粉碎工程を必要としないため、粉碎工程に起因する不純物の混入を防止できるという利点を有している。

【0011】しかしながら、噴霧熱分解法では、脱水、乾燥及び熱分解の一連の操作が数秒以内の短時間のうちに行われるため、従来の焼成処理に比べて熱履歴が極めて短く、合成した複合酸化物の結晶性が悪くなる傾向を示す。このため、二次電池の活物質として用いた場合、電池の充放電サイクルを繰り返すうちに、結晶構造が崩れ二次電池の容量が低下するという問題点を有していた。又、合成した複合酸化物の比表面積が数十 m^2/g と非常に大きいため、この複合酸化物と接触する電解液が分解して、二次電池の充放電サイクル特性や保存特性を著しく低下させる場合があるという問題点を有していた。

【0012】そこで、本発明の目的は、上記問題点を解決し、リチウム二次電池の正極活物質として用いたときに、充放電容量が大きくかつ充放電サイクル特性に優れ

た特性を得ることができるリチウムマンガ複合酸化物の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のリチウムマンガ複合酸化物の製造方法は、リチウムマンガ複合酸化物を構成する金属元素を含みかつオキシポリカルボン酸又は水に可溶性化合物と、ポリオールと、オキシポリカルボン酸とを反応させて水溶性の複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーを生成させた後、該生成物を熱分解しその後アニールすることを特徴とする。

【0014】又、前記熱分解の方法は、前記複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーが生成した反応液を500～900℃の雰囲気中に噴霧する方法であることを特徴とする。

【0015】又、前記熱分解の方法は、前記複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーが生成した反応液を固液分離し、その固形分を500～900℃で熱処理する方法であることを特徴とする。

【0016】又、前記アニールの温度は600～850℃であることを特徴とする。

【0017】さらに、前記リチウムマンガ複合酸化物は、一般式： $LiM_yMn_{2-y}O_4$ （但し、MはCr, Ni, Fe, Co, Mg, Liからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、 $0 \leq y \leq 0.4$ である）で表されることを特徴とする。

【0018】ここで、出発原料として用いるリチウムマンガ複合酸化物を構成する金属元素を含む化合物としては、水又はオキシポリカルボン酸に可溶であれば、任意のものを使用できる。代表的な水溶性化合物としては酢酸塩、ギ酸塩、塩化物、硝酸塩などが挙げられる。又、オキシポリカルボン酸に可溶である代表的な化合物としては、炭酸塩が挙げられる。これら酢酸塩、ギ酸塩、塩化物、硝酸塩及び炭酸塩は、アルコキシドなどの分子中の水素イオンを金属イオンで置換した有機化合物と比べて極めて安価であり、原料コストを低く抑えることができるので工業的に極めて有利である。又、これら化合物の酢酸根、ギ酸根、塩素、硝酸根及び炭酸根は、熱分解処理時にガスとなって飛散し粉体中に残留することがないので、不純物を含まない高純度のリチウムマンガ複合酸化物が得られる。

【0019】又、ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリグリコール、テトラエチレングリコール、ブタンジオール-1, 4-ヘキシレングリコール、オクチレングリコールなどのグリコールの他、グリセリンなどの三価アルコール、四価、五価アルコールなどの多価アルコールを適宜用いることができる。

【0020】又、オキシポリカルボン酸の代表的なものとしてはクエン酸が挙げられるが、他に林檎酸、メソ石炭酸、葡萄糖酸、メコン酸などを適宜用いることができる。

【0021】ところで、リチウムマンガ複合酸化物を構成する金属元素を含みかつオキシポリカルボン酸又は水に可溶性化合物と、ポリオールと、オキシポリカルボン酸とを反応させると、水溶性の複合カルボン酸エステル錯体オリゴマーが生成し、リチウムマンガ複合酸化物を構成する金属元素がイオンレベルでオリゴマー分子中に均一に分散した状態となる。このオリゴマー溶液を所定温度に維持した雰囲気中、例えば加熱筒内に霧状に吹き込むと、瞬間的にオリゴマーが熱分解される。即ち、従来の仮焼処理に比べて熱履歴が極めて短く、しかも熱処理温度が低いため、凝集の全くない微細な球状のリチウムマンガ複合酸化物が生成される。したがって、従来法のように粉碎工程を必要とせず、粉碎工程に起因する不純物の混入を排除できる。又、洗浄工程を必要とせず、複合酸化物構成元素の洗浄による損失即ち組成ずれを防止できる。

【0022】又、熱分解により得られた微細な複合酸化物粉末をアニールすることにより、複合酸化物の比表面積を小さくすることができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明のリチウムマンガ複合酸化物の製造方法の実施の形態について、 $LiMn_2O_4$ の場合を例として、実施例に基づき説明する。

【0024】（実施例）まず、リチウム化合物として炭酸リチウムと、マンガ化合物として硝酸マンガを用意した。次に、 $Li:Mn$ のモル比が1:2になるように、炭酸リチウム0.25モルと硝酸マンガ1モルをそれぞれ正確に秤量分取して反応容器に入れ、これに1.6モルのクエン酸とクエン酸に対して0.7倍モルのエチレングリコールを加えた後、さらに純水を加えて全量を800mlとした。

【0025】その後、反応容器を110℃に維持したオイルバスにセットし、攪拌しながら2時間反応を行なわせて水溶性の複合カルボン酸エステルオリゴマーを生成させた。反応終了後、反応容器をオイルバスより取り出して室温まで冷却し、次いで、反応容器に純水を加えて希釈して全量を1000mlとした。

【0026】次に、このオリゴマー溶液を400～900℃間の所定温度に調整した縦型熱分解炉中へ1200ml/時間の速度で霧状に吹き込んで熱分解させて複合酸化物を得た。その後、得られた複合酸化物を500～900℃間の所定の温度で2時間アニールして、表1の試料番号1～8に示すリチウムマンガ複合酸化物の粉末を得た。

【0027】次に、以上得られた複合酸化物の粉末について、走査型電子顕微鏡（SEM）写真を撮り、それよ

り粒径を求めた。又、窒素吸着法により比表面積を求めた。さらに、X線回折(XRD)分析法により、複合酸化物の同定を行なった。結果を表1に示す。なお表1中のLMは LiMn_2O_4 を表し、MOは Mn_2O_3 を表す。

【0028】又、得られた LiMn_2O_4 粉末を正極活物質としたボタン型のリチウム二次電池を作製し、充放電試験を行ないその放電容量を求めた。なお、リチウム二次電池の正極には、 LiMn_2O_4 粉末に導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンを加えてシート状に成形した後、SUSメッシュに圧着したものを用いた。負極には金属リチウムを用いた。正極と負極間のスペーサにはポリプロピレン製多孔フィルムを用い、プロピレンカーボネートと1,1-ジメトキシエタンの混合溶媒に過塩素酸リチウムを溶解させたものを電解液として含浸させた。又、充放電は4.3～3.0V間の電位で0.5mA/cm²の定電流で行なった。これらの結果を表2に示す。

【0029】(比較例1)まず、リチウムマンガン複合酸化物を構成する金属元素の化合物として、硝酸リチウムと電解二酸化マンガンを用意した。次に、Li:Mnのモル比が1:2になるように、硝酸リチウムと電解二酸化マンガンをそれぞれ正確に秤量分取して容器に入れ、溶媒にアルコール、玉石にPSZを用いて30時間ボールミル粉碎を行った後、エバポレータで溶媒を除去

し、原料粉末を得た。その後、この粉末をアルミナ製の匣に入れ、600℃で48時間焼成して、リチウムを電解二酸化マンガ内に溶融含浸させることにより複合酸化物を得た。

【0030】次に、以上得られた複合酸化物の粉末について、実施例と同様にして、粒径及び比表面積を求めるとともに複合酸化物の同定を行なった。結果を表1に示す。次に、実施例と同様にして、二次電池を作製し、充放電試験を行なった。結果を表2に示す。

【0031】(比較例2)まず、リチウムマンガン複合酸化物を構成する金属元素の化合物として、炭酸リチウムと炭酸マンガンを用意した。次に、Li:Mnのモル比が1:2になるように、炭酸リチウムと炭酸マンガンをそれぞれ正確に秤量分取して容器に入れ、溶媒にアルコール、玉石にPSZを用いて30時間ボールミル粉碎を行った後、エバポレータで溶媒を除去し、原料粉末を得た。その後、この粉末をアルミナ製の匣に入れ、900℃で48時間焼成して複合酸化物を得た。

【0032】次に、以上得られた複合酸化物の粉末について、実施例と同様にして、粒径及び比表面積を求めるとともに複合酸化物の同定を行なった。結果を表1に示す。次に、実施例と同様にして、二次電池を作製し、充放電試験を行なった。結果を表2に示す。

【0033】

【表1】

試料番号	熱分解温度 (℃)	アニール温度 (℃)	平均粒径 (μm)	比表面積 (m ² /g)	XRD分析 相
1	400	750	1.5	3.1	LM, MO
2	500	750	1.7	2.9	LM
3	700	750	2.2	3.4	LM
4	900	750	2.8	2.7	LM
5	700	500	1.0	16.8	LM
6	700	600	1.2	4.2	LM
7	700	850	1.5	3.6	LM
8	700	900	4.8	0.3	LM
比較例1	—	—	3.8	1.1	LM
比較例2	—	—	6.3	0.2	LM

【0034】

【表2】

試料番号	放電容量 (mAh/g)	
	初期	100サイクル後
1	79	60
2	126	123
3	128	124
4	127	124
5	127	110
6	129	125
7	130	128
8	101	96
比較例1	118	100
比較例2	108	66

【0035】表1及び表2の結果から明らかなように、

本発明の方法により得られた LiMn_2O_4 を正極活物質とすることにより、初期容量及び充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られる。

【0036】なお、熱分解の具体的な温度範囲としては、500～900℃が好ましい。即ち、この温度範囲において、 LiMn_2O_4 の単相が得られる。上限は、生成した LiMn_2O_4 が熱により再度分解しない温度以下に限定される。

【0037】又、アニールの具体的な温度範囲としては、600～850℃が好ましい。この温度内において、リチウム二次電池の正極活物質として適した粒径に成長したリチウムマンガン複合酸化物が得られる。

【0038】なお、上記実施例においては、リチウムマンガン複合酸化物が LiMn_2O_4 の場合について説明

したが、本発明はこれに限定されるものではない。一般式 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (但し、MはCr, Ni, Fe, Co, Mg, Liからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、 $0 \leq y \leq 0.4$ である) で表されるリチウムマンガン複合酸化物全般について、同様の効果を得ることができる。

【0039】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明

の製造方法によれば、ミクロ的に組成が均一でありしかも不純物の混入を抑えたリチウムマンガン複合酸化物の粉末を得ることができる。

【0040】したがって、このリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いることにより、充放電容量が大きくかつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

H01M 4/58
10/40

FI

H01M 10/40
C04B 35/00

Z
A

